

## EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE

Patent Number: JP11049936  
Publication date: 1999-02-23  
Inventor(s): ASADA YASUTSUGU  
Applicant(s): SUMITOMO BAKELITE CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP11049936  
Application Number: JP19970213202 19970807  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L63/00 ; C08G59/14 ; C08G59/20 ; C08G59/62 ; C08K3/04 ; C08K3/36 ; H01L23/29 ; H01L23/31  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide semiconductor sealing epoxy resin compositions excellent in YAG laser marking properties.

**SOLUTION:** Resin compositions comprise, as the essential components, an epoxy resin containing not less than 30 wt.% dicyclopentadiene-modified phenolic epoxy resin in the entire epoxy resin, a phenolic resin curing agent, spherical fused silica comprising not less than 15 wt.% particles having a particle diameter of not greater than 6  $\mu$ m in the total spherical fused silica, a curing accelerator and carbon black having a particle diameter of 15-100 nm. In this case, the resin compositions comprise 76-88 wt.% spherical fused silica and 0.15-0.65 wt.% carbon black.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49936

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

C

C 0 8 G 59/14

C 0 8 G 59/14

59/20

59/20

59/62

59/62

C 0 8 K 3/04

C 0 8 K 3/04

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-213202

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月7日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 浅田 康嗣

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 YAGレーザーマーキング性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 全エポキシ樹脂中にジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂を30重量%以上含むエポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、全球状溶融シリカ中の15重量%以上が粒径6 $\mu$ m以下である粒子からなる球状溶融シリカ、硬化促進剤、及び平均粒径が15~100nmであるカーボンブラックを必須成分とする樹脂組成物において、全樹脂組成物中に球状溶融シリカを76~88重量%、カーボンブラックを0.15~0.65重量%含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 全エポキシ樹脂中にジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂を30重量%以上含むエポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、

(C) 全球状溶融シリカ中の15重量%以上が粒径6 $\mu$ m以下である粒子からなる球状溶融シリカ、(D) 硬化促進剤、及び(E) 平均粒径が15~100nmであるカーボンブラックを必須成分とする樹脂組成物において、全樹脂組成物中に球状溶融シリカ(C)を76~88重量%、カーボンブラック(E)を0.15~0.65重量%含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて封止してなることを特徴とする半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、YAGレーザーマーキング性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びこれを用いた半導体装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、主にエポキシ樹脂組成物等で封止された半導体装置は、熱硬化型もしくはUV硬化型の特殊なインクで品名やロット番号等がマーキングされているが、マーキングやその硬化に時間がかかり、更にインクの取り扱いも容易でないため、最近ではレーザーマーキングを採用する電子部品メーカーが増加している。YAG又は炭酸ガスのレーザー光線を短時間照射してエポキシ樹脂組成物の成形品表面へマーキングする方法は、インクによるマーキングよりも作業性に優れ、しかも短時間で終了するために、電子部品メーカーにとっては利点が多い。

【0003】しかし、従来の半導体封止用エポキシ樹脂組成物(以下、樹脂組成物という)を用いて封止した半導体装置の表面にレーザーマーキングした場合、マーキングされた部分とマーキングされていない部分とのコントラストが不鮮明であり、しかも印字が黄色になるために、印字の読みとりが困難である。中でも、硬化性、硬化物の低吸水性や高密着性等のバランスの良さを生かしたジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂を用いた樹脂組成物は需要が急速に拡大している。しかし、ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂は、樹脂自体が着色しているうえ、マーキング時に熱により変色を受けるため印字のコントラストが悪く、ススも発生しやすいため印字の読みとりが困難であるという問題があった。炭酸ガスレーザーマーキングに関しては、既に効果的な着色剤が開発され、鮮明な印字が得られる樹脂組成物が上市されている。ところが、YAGレーザーマーキングに関しては、例えば特開平2-127449号公報によると、「カーボン含有量が9.5重

量%以上、水素含有量が0.3重量%以下であるカーボンブラック」が同目的に効果的であると記載されており、又その他の種々の研究がなされているが、カーボンブラックが揮散した後の印字のコントラストが未だ不十分で、鮮明でなく、優れたYAGレーザーマーキング性を有する半導体封止用樹脂組成物が要求されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れたYAGレーザーマーキング性、信頼性を有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びこれを用いた半導体装置を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 全エポキシ樹脂中にジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂を30重量%以上含むエポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 全球状溶融シリカ中の15重量%以上が粒径6 $\mu$ m以下である粒子からなる球状溶融シリカ、(D) 硬化促進剤、及び(E) 平均粒径が15~100nmであるカーボンブラックを必須成分とする樹脂組成物において、全樹脂組成物中に球状溶融シリカ(C)を76~88重量%、カーボンブラック(E)を0.15~0.65重量%含むことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物であり、これを用いた半導体装置は、優れたYAGレーザーマーキング性を示し、鮮明な印字を得ることができる。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下、各成分について説明する。本発明に用いるエポキシ樹脂は、ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂を全エポキシ樹脂中に30重量%以上含むものである。このジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂は、フェノール類とジシクロペンタジエンとの重付加物のグリシジルエーテル化物で、これを用いた樹脂組成物は優れた硬化性、硬化物は低吸水性や高密着性等の優れた特性を有している。ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂の配合量は、全エポキシ樹脂中に30重量%以上が好ましい。30重量%未満だと、ジシクロペンタン構造による硬化性、低吸水性、高密着性等の特性が樹脂組成物の特性に反映されなくなるので好ましくない。併用できる他のエポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものであれば特に構造を限定するものではない。例えば、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、及びこれらの変性物等が挙げられる。これらは単独でも、混合して用いても差し支えない。これらのエポキシ樹脂は、半導体封止用としての耐湿信頼性を考慮すると、イオン性不純物であるNaイオンやClイオンが極力少ない方が好ましく、硬化性の点からエポキシ当量としては150~300g/eqが好ましい。

【0007】本発明に用いるフェノール樹脂は、1分子中にフェノール性水酸基を2個以上有するものならば、特に限定するものではないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、キシリレン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン型樹脂及びこれらの変性樹脂等が挙げられる。これらは単独でも、混合して用いても差し支えない。硬化性の点から、水酸基当量としては80~250 g/eqが好ましい。

【0008】本発明に用いる球状溶融シリカは、全球状溶融シリカ中の15重量%以上が粒径6 $\mu$ m以下である粒子からなり、本発明の課題である優れたYAGレーザーマーキング性を得るための第一のポイントである。粒径6 $\mu$ m以下の粒子の割合は、レーザー回折式粒度分布測定機（シーラス社・製、モデル715）で測定することができる。本発明の球状溶融シリカを配合した樹脂組成物を成形して得られた成形品の表面に、YAGレーザーマーキングする際、シリカが脱落して生じる深い陥没部分が減少し、印字表面にできる蔭が少なくなる。更に、粒径6 $\mu$ m以下の粒子による光の乱反射が効果的に得られ、印字のコントラストが向上するため、鮮明な印字が得られる。又、粒径6 $\mu$ m以下の粒子が15重量%以上存在すると、マーキングされた印字のエッジ部のギザギザが滑らかになり、字体が整って認識しやすくなる効果を付与すると共に、エッジ部分のギザギザに起因する印字の欠けやぼやけを抑えることができ、優れたYAGレーザーマーキング性が得られる。粒径6 $\mu$ m以下の粒子が15重量%未満だと、効果的な光の乱反射が得られず、エッジ部のギザギザ、欠け、ぼやけ等を抑えることができなくなり、良好なYAGレーザーマーキング性が得られないので好ましくない。本発明の球状溶融シリカの配合量は、優れたYAGレーザーマーキング性を実現するための第2のポイントで、全樹脂組成物中に76~88重量%である。YAGレーザーマーキングにより印字ができるのは、YAGレーザー光線のもつエネルギーによって、カーボンと樹脂成分が焼き飛び、シリカが表面に残り、白く発色するためである。従って、76重量%未満だと、樹脂成分による印字の着色の影響が大きく、良好なYAGレーザーマーキング性を得るためには、樹脂の熱による変色防止等の別の手段が必要となってくるので好ましくない。一方、88重量%を越えると、樹脂組成物として十分な流動性を得られなくなるので好ましくない。この球状溶融シリカの製法等については、特に限定しない。更に、粒径については、成形時の金型の細部への充填性の点から、最大粒径は150 $\mu$ m\*

#### 実施例1

ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂（以下、エポキシ樹脂Iという：大日本インキ化学工業（株）・製、軟化点55℃、エポキシ当量265 g/eq）

\*以下のものが好ましい。

【0009】本発明に用いる硬化促進剤は、エポキシ基とフェノール性水酸基との反応を促進するものであればよく、一般に封止材料に使用されているものを利用することができる。例えば、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7、トリフェニルホスフィン、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等が挙げられる。これらは単独でも、混合して用いて差し支えない。

【0010】本発明に用いるカーボンブラックの平均粒径は、15~100nmが好ましく、配合量は、全樹脂組成物中に0.15~0.65重量%が好ましい。この平均粒径と配合量が、本発明の技術上の第二のポイントである。カーボンブラックの平均粒径は、顕微鏡観察により測定することができる。カーボンブラックの平均粒径が15nm未満だと、YAGレーザー光線を受けた時の揮散力が弱くなり、十分なYAGマーキング性が得られないので好ましくない。一方、100nmを越えると、着色剤としての着色性が低下し、印字と白黒のコントラストが悪化し、良好なYAGマーキング性が得られないので好ましくない。カーボンブラックの配合量が、全樹脂組成物中に0.15重量%未満だと、成形品の着色性が不足し、成形品自体の色が淡灰色になってしまうため、十分な印字と白黒のコントラストが得られないので好ましくない。一方、0.65重量%を越えると、カーボンブラックを焼き飛ばした後に印字表面に残るススが増加し、印字が灰色になってしまうため、印字と周囲とのコントラストが低下するので好ましくない。カーボンブラックの凝集形態等は、特に限定するものではなく、不純物等のレベルが封止材料に適用できるものであればよい。

【0011】本発明の樹脂組成物は、（A）~（E）成分を必須成分とするが、これ以外に必要に応じてカップリング剤、難燃剤、離型剤、低応力添加剤等の添加剤を適宜配合してもよい。又、本発明の樹脂組成物は、

（A）~（E）成分、及びその他の添加剤等をミキサー等で均一に混合した後、加熱ロール又はニーダー、押出機等で溶融混練し、冷却後粉碎して得られる。本発明の樹脂組成物を用いて、半導体等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド等の従来からの成形方法で硬化成形すればよい。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例で具体的に説明する。配合単位は重量部とする。

フェノールノボラック樹脂（軟化点65℃、水酸基当量104g/eq）

4.5重量部

球状溶融シリカ（粒径6μm以下の粒子22重量%）

82重量部

トリフェニルホスフィン

0.2重量部

カーボンブラック（平均粒径22nm、比表面積110m<sup>2</sup>/g）

0.2重量部

三酸化アンチモン

1.0重量部

カルナバワックス

0.4重量部

シリコンオイル

0.2重量部

をミキサーを用いて常温混合し、80～100℃の加熱ロールで熔融混練し、冷却後粉碎し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を以下の方法で評価した。結果を表1に示す。

#### 【0013】評価方法

スパイラルフロー：EMMI-1-66に準じた金型を用い、樹脂組成物を低圧トランスファー成形機を用いて175℃、射出圧70kgf/cm<sup>2</sup>、保圧時間120秒の条件で成形し、スパイラルフローを測定した（単位cm）。スパイラルフロー判定基準として、70cm未満を不合格、70cm以上を合格とした。

YAGレーザーマーキング性：低圧トランスファー成形機を用いて、175℃、射出圧70kgf/cm<sup>2</sup>、保圧時間120秒の条件で80pQFP（2.7mm厚）を成形し、得られた成形品を、更に175℃で8時間ポストキュアし、YAGレーザーマーキング用サンプルとした。得られたサンプルを日本電気（株）製のマスクタイプのYAGレーザーマーキング機（印加電圧2.4kV、パルス幅120μsの条件）でマーキングし、印字の視認性（マーキング性）を評価した。

耐半田信頼性：低圧トランスファー成形機を用いて、175℃、射出圧70kgf/cm<sup>2</sup>、保圧時間120秒の条件で80pQFP（2.7mm厚）を成形し、得ら\*

れた成形品を、更に175℃で8時間ポストキュアし、125℃で20時間乾燥した後、85℃、相対湿度85%の吸湿槽で168時間吸湿させ、IRリフロー240℃/10秒の半田処理を行い、外部クラックの発生状態を調べた。5～10倍の顕微鏡を用いて外観検査をし、異常のないものを○、ふくれやクラックの生じているものを×とした。

離型性：低圧トランスファー成形機を用いて、175℃、射出圧70kgf/cm<sup>2</sup>、保圧時間40秒の条件で80pQFP（2.7mm厚）を成形し、問題なく離型するものを○、樹脂残りやカル落ち、ランナー折れなどが発生したものを×とした。

#### 【0014】実施例2～9、比較例1～9

実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、実施例1と同様にして評価した。結果を表1、表2に示す。なお、実施例8、比較例8に用いたエポキシ樹脂IIは、油化シェルエポキシ（株）製のYX4000（融点105℃、エポキシ当量195g/eq）である。実施例9、比較例9に用いたエポキシ樹脂IIIは、日本化薬（株）製のオークレゾールノボラック樹脂（軟化点62℃、エポキシ当量205g/eq）である。

#### 【表1】

	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
エポキシ樹脂I	11.5	9.4	14.4	11.5	11.6	11.2	11.5	4.2	4.2
エポキシ樹脂II								6.4	
エポキシ樹脂III									6.4
フェノールノボラック樹脂	4.5	3.6	5.6	4.5	4.6	4.4	4.5	5.4	5.4
球状溶融シリカ	82	85	78	82	82	82	82	82	82
粒径6μm以下（重量%）	(22)	(21)	(22)	(16)	(38)	(24)	(22)	(21)	(22)
カーボンブラック（平均粒径22nm）	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.6		0.2	0.2
カーボンブラック（平均粒径85nm）							0.2		
トリフェニルホスフィン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
三酸化アンチモン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カルナバワックス	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
シリコンオイル	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
スパイラルフロー（cm）	120	90	135	110	135	120	120	150	85
YAGレーザーマーキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐半田信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
離型性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合判定	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【0015】

【表2】

表 2

	比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
エポキシ樹脂Ⅰ	18.0	6.5	11.5	11.6	10.9	11.3	11.3	2.1	2.1
エポキシ樹脂Ⅱ								8.5	
エポキシ樹脂Ⅲ									8.5
フェノールノボラック樹脂	7.0	2.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.6	6.4	5.4
球状溶融シリカ	73	90	82	82	82	82	82	82	82
粒径6 $\mu$ m以下(重量%)	(21)	(22)	(11)	(22)	(21)	(22)	(21)	(22)	(22)
カーボンブラック(平均粒径10nm)						0.4			
カーボンブラック(平均粒径22nm)	0.2	0.2	0.2	0.1	0.8			0.2	0.2
カーボンブラック(平均粒径120nm)							0.4		
トリフェニルホスフィン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
三酸化アンチモン	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カルナバワックス	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
シリコンオイル	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
スパイラルフロー(cm)	160	50	110	115	110	115	110	170	65
YAGレーザーマーキング性	△	○	△	×	×	×	×	○	○
耐半田信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○	×
離型性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
総合判定	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

【0016】

【発明の効果】本発明に従うと、従来技術では得られなかった、印字が白く、且つコントラストの鮮明なYAGレーザーマーキング性に優れた半導体封止用エポキシ樹\*

\* 脂組成物を得ることができる。従って、電気、電子部品の封止用に用いた場合、YAGレーザーマーキングによる鮮明な印字が高速、且つ低電圧で得られるので、工程短縮、経費削減に大きな効果がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08K 3/36

H01L 23/29

23/31

識別記号

FI

C08K 3/36

H01L 23/30

R